

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-156760

(P2002-156760A)

(43) 公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/04		C 0 8 L 33/04	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-352488 (P2000-352488)

(22) 出願日 平成12年11月20日 (2000.11.20)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 仁王 宏之

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田村 一貴

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 妹尾 将秀

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物およびこれを用いたレジストパターンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】サブクォーターミクロンのパターン加工が可能な解像度を持ち、高感度なポジ型感放射線性組成物を得る。

【解決手段】a) カルボキシル基を酸脱離基で保護した化合物およびb) 放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物であって、a) の酸脱離基が芳香環を3つ以上有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物およびこれを用いたレジストパターンの製造方法。

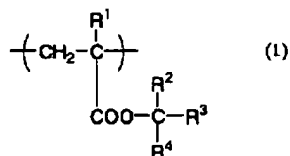
【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) カルボキシル基を酸脱離基で保護した化合物および b) 放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物であって、a) の酸脱離基が芳香環を3つ以上有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【請求項2】 a) が、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂のカルボキシル基を、芳香環を3つ以上有する酸脱離基で保護した重合体であることを特徴とする請求項1記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項3】 a) が一般式(1)で表される構造単位を含む重合体であることを特徴とする請求項1記載のポジ型感放射線性組成物。

【化1】



(R¹は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、シアノ基、ハロゲンを表す。R²~R⁴はそれぞれ独立に芳香環である。)

【請求項4】 R²~R⁴がそれぞれ独立にアリール基もしくは置換アリール基であることを特徴とする請求項3記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項5】 a) の重合体の重量平均分子量が5000~50000であることを特徴とする請求項3記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項6】 R¹がシアノ基またはハロゲンであることを特徴とする請求項3記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項7】 請求項1記載のポジ型感放射線性組成物を被加工基板上に塗布、乾燥、露光、現像するパターン製造方法。

【請求項8】 電子線により露光を行うことを特徴とする請求項7記載のパターン製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体集積回路、リソグラフィー用マスクなどの製造に用いられるポジ型感放射線性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体回路、リソグラフィー用マスクの製造などの分野では、集積度の向上に伴って、パターンの微細化が進んでいる。これを実現するためにレジスト材料としてさらに高解像度のものが要求されるようになってきており、0.25μm以下のサブクォーターミクロンのパターンが高感度で加工することが必要となってきた。従来のような比較的長波長の光源を用いるリソグラフィーでは、このような微細な加工を行うこ

とは困難であり、よりエネルギーの高いX線や電子線、真空紫外線を用いたリソグラフィーが検討されており、これらの光源に対応したレジストが求められている。

【0003】 このような露光光源に対応し、高感度、高解像度の特性を持つ公知のレジスト材料として、化学増幅型のレジストが盛んに検討されている。化学増幅型のレジストは光酸発生剤の作用によって露光部に酸が発生し、この酸の触媒作用によって露光部の溶解性が変化する機構を持つレジストである。従来、このような化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものの、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ可溶性基をトープチル基などの3級エステル基、トープトキシカルボニル基、アセタール基などの酸分解性基で保護した樹脂が用いられている。また、芳香環を3つ有する保護基を用いたレジストとして、特開平6-83057号公報にあるフェノール性水酸基をトリチル基で保護したレジストが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、解像度と感度は相反する関係にあり、サブクォーターミクロンのパターン加工を行うための解像度を得るには、感度が十分ではないなどの欠点があった。特開平6-83057号公報記載のレジストも感度が非常に低く、パターン解像には10μC/cm²もの電子線を照射する必要がある。

【0005】

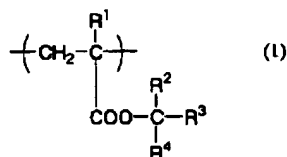
【課題を解決するための手段】 本発明は、a) カルボキシル基を酸脱離基で保護した化合物および b) 放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物であって、a) の酸脱離基が芳香環を3つ以上有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物、およびこれを用いたレジストパターンの製造方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明のポジ型感放射線性組成物はa) カルボキシル基を、芳香環を3つ以上有する酸脱離基で保護した化合物を含む。このような化合物の例として、カルボン酸の3級エステルでエステル部分に芳香環を3つ以上有する化合物や、カルボキシル基を芳香環を3つ以上有するアルケニルエーテルで保護したものなどが挙げられる。なお、特開平6-83057号公報に於いて芳香環を3つ有するトリチル基でフェノール性水酸基を保護したレジストが公知であるが、本発明はカルボキシル基を保護したものであり構成がまったく異なる。a) 成分は低分子化合物でもよいが、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂のカルボキシル基を、芳香環を3つ以上有する酸脱離基で保護した重合体であることが好ましい。このような重合体として特に好ましいのは、一般式(1)で表される構造単位を含む重合体である。

【0007】

【化2】

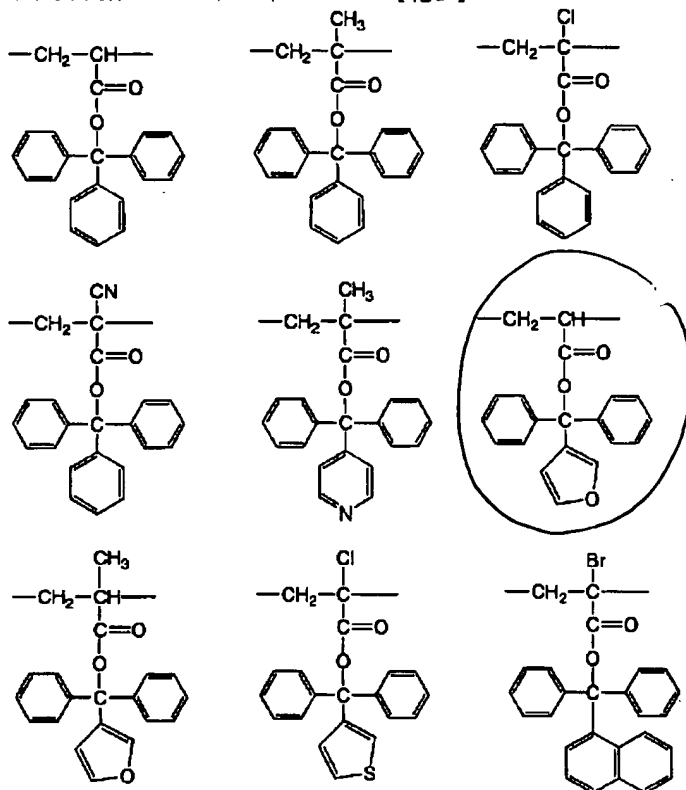


*基、シアノ基、ハロゲンを表す。R²~R⁴はそれぞれ独立に芳香環である。このうちR¹がシアノ基またはハロゲンである場合は、放射線を照射した際に主鎖切断により露光部の分子量が大きく低下し、コントラストが向上するので好ましい。一般式(1)で表される構造単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0009】

【0008】R¹は水素原子、炭素数1~4のアルキル *

【化3】



【0010】また、置換基R²~R⁴は複素環であっても良いが、アリール基もしくは置換アリール基であることが感度の点からより好ましい。このときR²~R⁴はそれぞれ同じでも異なってもよい。

【0011】本発明で好ましく用いられる一般式(1)で表される構造単位を含む重合体は一般式(1)で表される構造単位のみを含む重合体であっても良いが、化学増幅型レジストとしての特性を損なわない限り他のモノマー単位を含む共重合体であっても良い。他のモノマー構造としてはアクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、メチルα-クロロアクリレート、エチルα-クロロアクリレート、ヒドロキシエチルα-クロロアクリレート、イソプロピルα-クロロアクリレート、n-ブチルα-クロロアクリレート、t-ブチルα-クロロアクリレート、メチルα-シアノアクリレート、エチルα-シアノアクリレート、ヒドロキシエチルα-シアノアクリレート、イソプロピルα-シアノアクリレート、n-ブチルα-シアノアクリレート、スチレン、p-ヒドロキシスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-ヒドロキシスチレン、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メタコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾールなどを挙げることができる。

※-クロロアクリレート、n-ブチルα-クロロアクリレート、t-ブチルα-クロロアクリレート、メチルα-シアノアクリレート、エチルα-シアノアクリレート、ヒドロキシエチルα-シアノアクリレート、イソプロピルα-シアノアクリレート、n-ブチルα-シアノアクリレート、スチレン、p-ヒドロキシスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-ヒドロキシスチレン、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メタコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾールなどを挙げることができる。

【0012】また、他のモノマー単位がアルカリ可溶性基を有する場合には、該アルカリ可溶性基を酸脱離基で

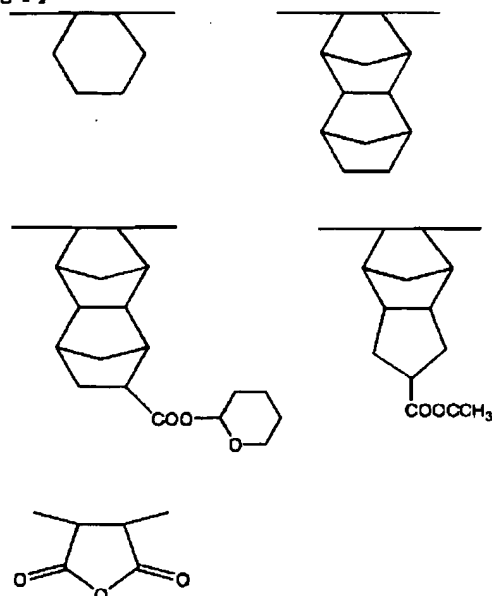
保護することもできる。酸脱離基の具体的な例としてはメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 n -プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、 n -ブトキシカルボニルメチル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基、プロペニル基、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1- n -プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1- n -ブトキシカルボニルエチル基、1- t -ブトキシカルボニルエチル基、イソプロピル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、 t -ブチルジメチルシリル基、メチルジ- t -ブチルシリル基、トリ- t -ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジボイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、 p -トルエンスルホニル基、メシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘ

キシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基などを挙げることができる。

【0013】また、本発明で好ましく用いられる上記一般式(1)で表される構造単位を含む重合体は、ドライエッチング耐性向上などのため以下のような環構造を主鎖に含んでも良い。

【0014】

【化4】



【0015】本発明で好ましく用いられる一般式(1)

で示される構造単位を含む重合体の重量平均分子量は、GPCで測定されるポリスチレン換算で4000~100000、好ましくは4000~80000、より好ましくは5000~50000である。

【0016】本発明のポジ型感放射線性組成物は、b)放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を含有する。これにより、化学増幅機構によるパターン形成が可能となり、高感度で、高解像度のパターンを得ることができる。ここで用いられる酸発生剤は、発生する酸によってa)成分のアルカリ水溶液への溶解速度を増加せしめるものであればどのようなものであっても良く、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物などを例として挙げることができる。

【0017】オニウム塩の具体的な例としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オキシニウム塩などを挙げることができる。好ましいオニウム塩としてはジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベ

ンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネートなどが挙げられる。

【0018】ハロゲン含有化合物の具体的な例としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などが挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物としては1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどを挙げることができる。

【0019】ジアゾケトン化合物の具体的な例としては、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。好ましいジアゾケトン化合物は1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と2, 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンとのエステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸と1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンとのエステルなどを挙げることができる。

【0020】ジアゾメタン化合物の具体的な例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンゾイル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0021】スルホン化合物の具体的な例としては、 β -ケトスルホン化合物、 β -スルホニルスルホン化合物などが挙げられる。好ましい化合物としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどが挙げられる。

【0022】スルホン酸エステル化合物の例としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどが挙げられる。スルホン酸化合物の具体的な例としてはベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネートなどを挙げることができる。

【0023】スルホンイミド化合物の具体的な例としてはN-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキ

シ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-フルオロ

フェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシリイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシリイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシリイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシリイミド等を挙げることができる。

【0024】これらの酸発生剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。酸発生剤の添加量は通例ポリマーに対して0.01~50重量%であり、より好ましくは0.1~10重量%である。0.01重量%より少ないとパターン形成が不可能となり、50重量%より多いと現像液との親和性が低下し、現像不良などが発生する。

【0025】本発明のポジ型感放射線性組成物には必要に応じて、界面活性剤、増感剤、安定剤、消泡剤、酸拡散抑制剤などの添加剤を加えることもできる。

【0026】本発明のポジ型感放射線性組成物は上記の成分を溶媒に溶解することにより得られる。溶媒の使用量としては特に限定されないが、固形分が5~35重量%となるように調整される。好ましく用いられる溶媒としては酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、安息香酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ヒルビン酸エチル、β-イソブチル酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールエステル類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソールなどのエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-アミルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの非プロトン性極性溶媒から選ばれる溶媒、またはこれらの複合溶媒が挙げられる。

【0027】本発明のポジ型感放射線性組成物は被加工基板上に塗布、乾燥され、通例、0.2μm~2μmの膜厚の薄膜にして使用される。この薄膜に電子線、X線、真空紫外線等の放射線を用いてパターン露光し、露光後ベーク、現像を行うことによって微細パターンを得

ることができる。特に電子線を用いた場合により効果が顕著となる。

【0028】本発明の感放射線性組成物の現像は、公知の現像液を用いて行うことができる。例としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩などの無機アルカリ、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の4級アンモニウムを1種あるいは2種以上含む水溶液が挙げられる。

【0029】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、本実施例における重量平均分子量はポリスチレン換算によるGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ)測定値である。GPC測定には昭和電工(株)製GPCカラム“KF-804”、“KF-803”、“KF-802”の3本を繋いで用い、移動相にはテトラヒドロフランを用い、流量は毎分0.8mlとした。試料濃度は0.2重量%、試料注入量は0.10mlである。検出器は示差屈折計を用いた。

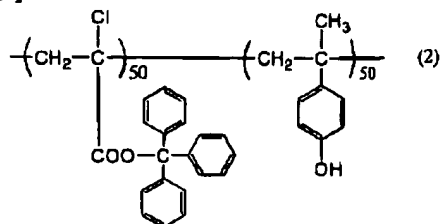
【0030】実施例1

トリチル-α-クロロアクリレートと、p-ヒドロキシ-α-メチルスチレンとの60:40(モル比)混合物を1,4-ジオキサン中、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として70℃で重合し、下記化学式(2)の重合体(重量平均分子量10000)を得た。この重合体3g、トリフェニルスルホニウムトリフレート300mgをメチルセロソルブアセテートに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過し、レジスト組成物を得た。

【0031】得られたレジスト組成物を、HMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコートした後、100℃で2分間加熱し、膜厚0.5μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に電子線露光装置を用いて、加速電圧20kVでパターン状に電子線を照射し、90℃、2分間加熱した後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(三菱ガス化学(株)製 ELM-D)で1分間現像を行った。1.6μC/cm²の露光量で、0.20μmのパターンが得られた。

【0032】

【化5】



【0033】実施例2

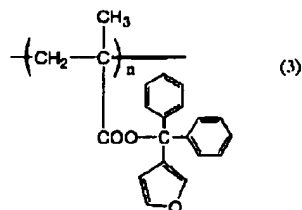
実施例1で用いた共重合体の代わりに、下記化学式

11

(3)の共重合体(重量平均分子量13000)を用いる以外は実施例1と同様にレジスト膜を得、電子線を照射して、現像を行った。2.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.23 μm のパターンが得られた。

【0034】

【化6】



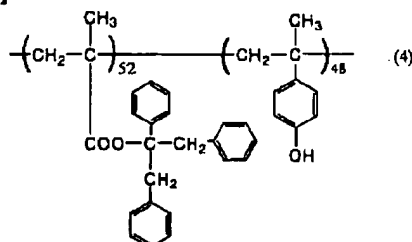
【0035】実施例3

実施例1で用いた共重合体の代わりに、下記化学式

(4)の重合体(重量平均分子量4400)を用いる以外は実施例1と同様にレジスト膜を得、電子線を照射して、現像を行った。3.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.23 μm のパターンが得られた。

【0036】

【化7】



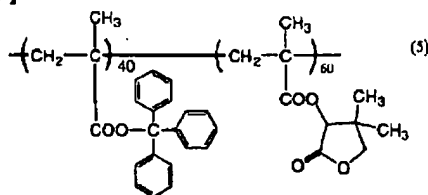
【0037】実施例4

実施例1で用いた共重合体の代わりに、下記化学式

(5)の共重合体(重量平均分子量26000)を用いる以外は実施例1と同様にレジスト膜を得、電子線を照射して、現像を行った。2.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.21 μm のパターンが得られた。

【0038】

【化8】



【0039】実施例5

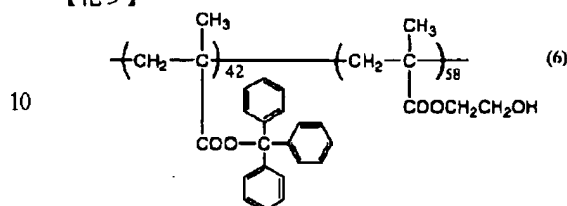
12

実施例1で用いた共重合体の代わりに、下記化学式

(6)の共重合体(重量平均分子量58000)を用いる以外は実施例1と同様にレジスト膜を得、電子線を照射して、現像を行った。3.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.22 μm のパターンが得られた。

【0040】

【化9】



【0041】実施例6

露光装置としてi線ステッパを用いる以外は実施例4と同様の実験を行った。34mJ/ cm^2 の露光量で、35 μm のパターンが得られた。

【0042】比較例1

実施例1で用いた共重合体の代わりに、ポリ(ト-ブチル α -クロロアクリレート)(重量平均分子量21000)を用いる以外は実施例1と同様にレジスト膜を得、電子線を照射して、現像を行った。6.2 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.33 μm のパターンが得られ、感度、解像度の点で、十分な特性ではなかった。

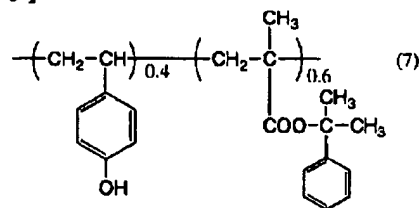
【0043】比較例2

実施例1で用いた共重合体の代わりに、下記化学式

(7)の共重合体(重量平均分子量12000)を用いる以外は実施例1と同様にレジスト膜を得、評価を行った。5.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の露光量で、0.25 μm のパターンが得られ、感度、解像度とも十分な特性ではなかった。

【0044】

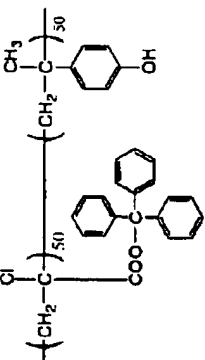
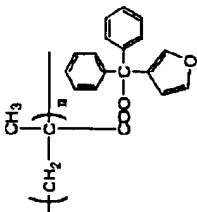
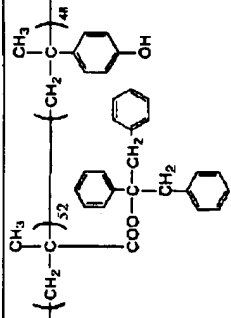
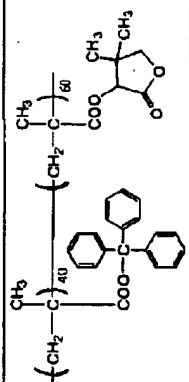
【化10】



40 【0045】

【表1】

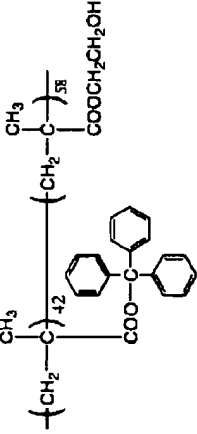
表1

実施例	重合体	Mw	感度 (μC/cm ²)	解像度 (μm)
1		10000	1.6	0.20
2		13000	2.7	0.23
3		4400	3.0	0.23
4		26000	2.0	0.21

【0046】

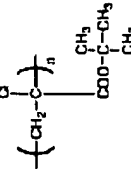
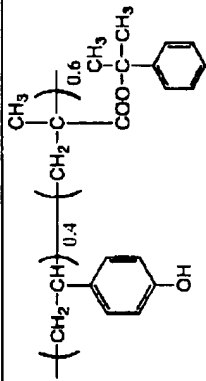
【表2】

表 2

実施例	重合体	Mw	感度 (μC/cm ²)	解像度 (μm)
5		58000	3.6	0.22
6	実施例 4 と同じ	実施例 4 と同じ	34 mJ/cm ² (i 線)	0.35

【0047】
【表3】

表 3

比較例	重合体	Mw	感度 (μC/cm ²)	解像度 (μm)
1		21000	6.2	0.33
2		12000	5.8	0.25

【0048】
【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性組成物は、上述のように特定の保護基を含有する化合物と、放射線の照射によって酸を発生する酸発生剤を用いることによって、高解像度かつ高感度の組成物を得ることが可能と

10

20

30

40

50

なった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AB08 AB16
AC06 AD03 BE00 BG00 FA01
FA03 FA12 FA17
4J002 BG041 BG051 BG071 BG081
EB116 EB126 EN136 EQ016
EU186 EV216 EV246 EV256
EV296 EV346 FD156 GP03